

(TRANSRATION)

OUR Ref.: OP1427-PC-US

Prior Art Reference:

Japanese Patent Laid-Open Publication No. Sho 63-93747

Publication Date: April 25, 1988

Title of the Invention: ANHYDROUS DILUENTS FOR PROPYLENE  
OXIDATION REACTION TO ACROLEIN AND  
ACROLEIN OXIDATION REACTION TO  
ACRYLIC ACID

Claimed priority date: July 17, 1986, US Serial No. 886562

Patent Application No. Sho 62-177371

Filing Date: July 17, 1987

Inventors: William George Etzkorn

West Virginia, U.S.A.

Gordon Gene Harkreader

West Virginia, U.S.A.

Applicant: UNION CARBIDE CORPORATION

Connecticut 06817, U.S.A.

-----  
Partial Translation

Claim 1

An improvement in a method of producing acrylic acid by a two-stage catalytic oxidation of propylene, wherein in a first-stage acrolein is produced primarily and in a second stage acrylic acid is produced primarily by oxidation of acrolein, in which case one or more recycle flows to either or both of the stages are utilized, thereby both stages act on a row

material feeding flow containing oxygen and inert diluent gas, the improvement comprising:

utilizing a mixed gas containing steam of from about 0 to about 0.4 mole per one mole of propylene as a diluent gas to the first stage, the remainder of the diluent gas comprises one or more inert gases so that the diluent gas becomes to have a composite heat capacity of at least about 6.5 calories/gram-mole( $^{\circ}$ C) ; and

utilizing a gas comprising one or more inert gases having the composite heat capacity of at least about 6.5 calories/gram-mole( $^{\circ}$ C) as a diluent gas to the second stage.

Note: The above spelling of the names of the applicant and the inventor may not be correct, since it is a pure transliteration of Japanese phonetic symbols as appeared in the laid-open publication.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-93747

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 57/055  
B 01 J 23/88  
C 07 C 47/22  
51/235

識別記号

庁内整理番号

A-6692-4H

G-8018-4H

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 アクロレインへのプロピレン酸化反応およびアクリル酸へのアクロ  
レイン酸化反応用の無水希釈剤

⑮ 特 願 昭62-177371

⑯ 出 願 昭62(1987)7月17日

優先権主張 ⑰ 1986年7月17日 ⑱ 米国(US) ⑲ 886562

⑳ 発 明 者 ウィリアム、ジョー アメリカ合衆国、ウエスト・バージニア州、25313、クロ  
ジ、エツコーン ス・レーン、アン・リー・ドライブ 5001番  
㉑ 発 明 者 ゴードン、ジーン、ハ アメリカ合衆国、ウエスト・バージニア州 25314、チャ  
ークリーダー ールストン、プレントウッド・ロード 1506番  
㉒ 出 願 人 ユニオン、カーバイ アメリカ合衆国、コネチカット州、06817、ダンバリー、  
ド、コーポレーション オールド・リッジバリー・ロード 39番  
㉓ 代 理 人 弁理士 高木 六郎 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アクロレインへのプロピレン酸化反応および  
アクリル酸へのアクロレイン酸化反応用の無  
水希釈剤

## 2. 特許請求の範囲

1. プロピレンの2段階接触酸化によってアクリル酸を製造するに当り、その第1段階で主としてアクロレインを生成させ、第2段階でアクロレインの酸化により主としてアクリル酸を生成させる方法であって、この場合いずれか一方または両方の段階への1種またはそれ以上の再循環流を利用し、両段階が酸素および不活性希釈剤ガスを含有する供給原料流に作用する、前記方法において、第1段階への希釈剤ガスとして、プロピレン1モルあたり約0～約0.4モルの水蒸気を含むガス混合物を利用し、この希釈剤ガスの残部は希釈剤ガスが少なくとも約6.5 カロリー/8モル(℃)の複合熱容量を有するように1種またはそれ以上の不活性ガスよりなり、そして第2段階へ

の希釈剤ガスとして、少なくとも約6.5 カロリー/8モル(℃)の複合熱容量を有する1種またはそれ以上の不活性ガスよりなるガスを利用することより成る改良方法。

2. 第1段階への不活性希釈剤ガスの複合熱容量は約6.5～約40であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 第1段階への不活性希釈剤ガスの複合熱容量は約8～約20であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

4. 第1段階への不活性希釈剤ガスの複合熱容量は約10～約17であることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

5. 第1段階への希釈剤ガスの水蒸気含有量はプロピレン1モルあたり約0.4モル未満であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

6. 第1段階への希釈剤ガスの水蒸気含有量はプロピレン1モルあたり約0.3モル未満であることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の方

法。

7. 酸素は純酸素源からのものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

8. 希釈剤ガスはアクロレイン回収操作からの再循環工程流を含有してなることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

9. 希釈剤ガスはアクリル酸回収操作からの再循環工程流を含有してなることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

##### 発明の分野

本発明はプロピレンからアクロレインまたはアクリル酸を製造する方法に関する。より詳細には、本発明は不活性の無水希釈剤の存在下におけるプロピレンの接触蒸気相酸化によりアクロレインまたはアクリル酸を製造する改良方法に関する。

##### 従来技術の概要

一般に、プロピレンはその気相状態で分子状酸素を大幅に減少させるという点で反応を良好にする」ということを述べている。また、米国特許第4,267,386号は、不活性の希釈剤を反応系に添加し得るが、「水は水蒸気状では不飽和炭化水素(すなわち、プロピレンまたはアクロレイン)1モルあたり0.5~1.5モル、好ましくは2~1.5モルの量で存在するのが望ましい」ということを当業者が一般に理解することを繰り返している。

プロピレンを酸化することによりアクロレインを高収率で生成させるための酸化触媒が多く開示されてきた。主な例として、モリブデン、ビスマスおよび鉄とリン、タングステンまたはアンチモンとの混合酸化物を含有する触媒がある。コバルトおよび/またはニッケルおよびアルカリ金属は通常の助触媒である。

アクロレインを98%を超える転化率でアクリル酸へ酸化する際に使用するのに有利であるとわかった触媒は一般に混合金属酸化物を含有している。このような触媒は代表的にはモリブデン、バナジウム、タングステン、クロム、銅、ニオブウ

含有ガス及び水蒸気の存在下、固形金属酸化物触媒との高温で接触することによりアクロレインへ酸化される。この反応段階で生成したアクロレインは回収したり、それを分離することなしにアクロレインをアクリル酸へ酸化すべく第1反応器と連続して作動する第2反応器へ差し向けたりすることができる。例えば、米国特許第4,147,885号は反応物ガスの燃焼を回避したり、アクリル酸への選択性を高めたりするために水蒸気を混合することが広く行なわれているということを述べている。米国特許第3,475,488号は、水蒸気をプロピレン又はプロピレン+アクロレイン1モルあたり1~60モル、好ましくは5~30モル程度用いると、転化率及び選択性を高めるという理由で水蒸気を原料の反応物ガスに混合することが望ましいということを開示している。

また、他の特許は水蒸気が好適な希釈剤であると述べている。例えば、米国特許第3,171,859号は、「水蒸気の添加が必須であり水蒸気は希釈剤として作用するだけではなく、酸化炭素への燃焼

ム、タンタルおよびアンチモンを含有している。

上記の引用文献における教示の究極目的はプロピレンの高い転化率でアクロレインおよびアクリル酸への高い選択性を示す性能の高い触媒を得ることである。これらの工程の経済性または向上性能に影響する他の要因はこれらの従来技術では考えられていない。例えば、従来技術は、高いプロピレン濃度の使用工程変数に作用する影響、爆発の危険性を回避する方法、回収および廃棄物の処分に及ぼす反応工程の不活性原料の影響、または長い触媒寿命にわたって高い触媒性能を維持することを述べていない。これらのことはすべて商業操作には極めて重要である。

商業操作では、水蒸気は系を通り、生成物回収工程後、厄介な廃水負担になるので、反応器に供給される水蒸気の存在を最小にすることが経済上重要なことであり；それにもかかわらず、本発明者の知るかぎり、水蒸気対プロピレンのモル比1.5未満ではどの商業方法も好首尾には行なわれていなかった。更に、有用な生成物から分離し難

い、あるいは処分についての高い経済上の不利を伴う副生物を最少にすることが極めて重要である。高い触媒性能をもたらすとともにプロピレン原料の使用量を最少にする方法の改良および長い有効触媒寿命のための条件を促進し得る改良が商業操作にとって重要である。従来技術はこれらの論点を十分には述べていない。

米国特許第 4,049,577号はアクロレインを製造するための改良触媒組成物を教示している。その発明者は、生成物の非凝縮性留分よりなる再循環ガスを水蒸気の代りに使用することができるということを述べている。これらの発明者は以下のことを提案している。すなわち、これらの再循環不活性物質は、プロピレンの転化率を高くし、かくして高い収率を得ることができ、また系に及ぼす水の負担を低減するので、希釈剤として水蒸気より好適であるが、再循環不活性物質の使用はこの特定の触媒組成物の特性によって可能になるものと述べられている。どこにも、この特許の提案をしておらず、あるいは無水希釈剤が選択性または

しながら、発明者は水蒸気以外の不活性希釈剤の使用に一部基因するアクリル酸の明らかな向上効率を認めている。発明者はこのことが事実であることを証明しておらず、また生成物の選択性に及ぼす熱容量効果をも示していない。

米国特許第 4,365,087号は回収したアクリル酸の濃度を高めるために不活性ガス及び反応性ガスの両方を含有する脱水残留ガスを再循環することを述べている。ところが、発明者はこの手順を不十分と考えている。というのは、残留ガスの組成が変動するからである。

米国特許第 4,442,308号はアクロレイン工程において希釈剤として不活性ガスを使用することを教示しているが、それらの使用を特定の第1段階のアクロレイン用担持触媒の場合に特定している。アクロレインへのプロピレンの酸化用のほとんどの市販触媒は純粋であり（担持されていない）、この特許の指定製法に従っていない。また、この特許は 0.5～7 モル%の水蒸気有利であって、勧められることを請求している。この特

生成物混合物に高い効果を及ぼし、あるいは他の触媒について有用であるということを教示していない。種々の希釈剤と選択性に及ぼす熱容量効果との関係は提案されていない。

米国特許第 3,801,634号はアクロレインおよびアクリル酸を製造するのに使用する第1段階および第2段階の反応器で活性触媒と混合した不活性固形物を使用することを教示している。その発明者は、少なくとも部分的に水蒸気の代りに使用することができる不活性希釈剤ガスとして非凝縮性の第2段階の流出ガスを第1段階へ再循環することができるということを指摘している。これらの発明者は不活性な無水希釈剤ガスと生成物の選択性の向上とのいずれの関係をも示していない。

米国特許第 4,031,135号は、好ましくは水蒸気を含めて非凝縮性ガスを第1段階の反応器、また中間段階（第2段階）の反応器の原料に再循環する再循環式方法を提供している。無水希釈剤を使用する際、副生物選択性混合物に及ぼすこれらの希釈剤の効果について利点が認められない。しか

すのどこにも、発明者は生成物混合物についての無水希釈剤の利点を教示しておらず、また生成物の選択性を効果的に調整する際の主変数としての流動熱容量を述べていない。

米国特許第 4,456,006号はプロピレンからアクロレインへの反応用の触媒の製造を教示している。この特許は、窒素希釈剤をこの触媒とともに使用すると、この窒素希釈剤が水蒸気希釈剤以上の向上を呈することを示している。この特許は生成物の選択性に及ぼす熱容量効果を教示しておらず、また無水希釈剤を使用するときの副生物の減少をも示していない。

米国特許第 3,717,675号は、アクロレインを水性酸から排出し、採取し、反応器に戻してアクリル酸のその後の収率を高めるアクリル酸の回収方法を述べている。この特許は酸化炭素および窒素などの不活性希釈剤を使用することを述べているが、それらの重要性を実証することについて何も述べていない。実際、選択性を高めるためには水蒸気を反応に添加することが必要であると述べて

いる。

米国特許第 2,068,947号は、代表的な水蒸気希釈剤方法と比較して凝縮性物質の量が低減した生成物を製造するのに不活性な無水希釈剤ガスを水蒸気と組合せて使用するメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法を教示している。その発明者は無水希釈剤と酢酸の減少との関係を確認することができず、また、種々の無水希釈剤を使用した結果得られる選択性の向上を述べていない。

米国特許第 4,147,885号は水蒸気が不可欠の成分である再循環方法を述べている。この特許発明の目的は水蒸気を反応器に再循環することである。これは本発明の技術に反している。というのは、水蒸気の減少または不存在が有利であるということが現在わかったからである。

従来技術のどれも、通常使用されている触媒のうちのいずれのもの以上に得られる生成物混合物に良好に影響するように種々の不活性な無水希釈剤を特定の割合で使用することを認めていない。

以上に指摘したように、プロピレンをアクロレ

イン回収工程に送ることができ、アクロレインスクラッパ<sub>系</sub>からの非凝縮性塔頂ガスのいくらかあるいはすべてを希釈剤としてプロピレン-アクリル酸工程の第1段階および/または第2段階へ再循環することができる。

本発明により、無水希釈剤ガスを使用してプロピレン酸化反応における水蒸気を減少させるかあるいは完全に水蒸気の代わりをし、それによりアクロレインおよびアクリル酸を効率よく製造することができるということが発見された。(本発明のためには、希釈剤は反応段階でこれに存在しても反応しない任意のガスである)。さらに、水蒸気希釈剤に代わって無水希釈剤を使用すると、2種の主な副生物、すなわち、アセトアルデヒドおよび酢酸は著しく減少する。副生物のこれらの減少は特に重要である。というのは、アセトアルデヒドは回収操作においてアクロレインから分離し難く、従って生成物を販売用に精製する際に経済上の不都合を引き起すからである。同様に、酢酸

わち、方法に及ぼす水の負担を低減すべき水蒸気の減少または排除と、所望の生成物の生成量を最大にすべき選択性の向上を包含する。これらの結果の両方は、従来技術の方法で慣例的に使用されていた水蒸気希釈剤のいくらかあるいはすべてに代わって、所定範囲の熱容量を有する無水希釈剤(任意に最小量の水蒸気を含有する)を使用することによって達成される。

好適な具体例では、工程からの非凝縮性ガスの一部、例えば、アクリル酸スクラッパからの塔頂水蒸気の一部を第1段階の反応器の原料流に再循環して上記原料流中の水蒸気の少なくともいくらかの代わりとする。

本発明の方法は連合式プロピレン-アクロレイン-アクリル酸方法にだけでなく、個別式アクロレイン-アクリル酸方法、あるいはプロピレン-アクリル酸方法のアクロレイン-アクリル酸工程(leg)にも適用することができることが理解されよう。かくして、第1段階のプロピレン-アクロレイン反応器からの生成物流の一部をアクロレ

インを経てアクリル酸へ酸化する基本的な2段階方法は周知であって、文献に広く述べられてきた。また、アクリル酸スクラッパからの含水塔頂ガス(非凝縮性物質)を第1反応器段階へ再循環することができることは公知である。未反応プロピレンおよびアクロレインのこの再循環により、全体収率の向上が得られることが予想できる。このような再循環水蒸気の使用により、米国特許第 4,147,885号に教示されているように、第1段階反応器に対する水蒸気含有量を制御する補足手段を設けることも可能である。その特許の方法では、第1段階の原料の水蒸気含有量は出発反応物ガス混合物中以外の、再循環水蒸気により得られる水蒸気すべてについて4~30容量%であることが必要とされる。しかしながら、4%ほどの少ない水蒸気の存在は不利である。この発見は従来技術では述べられておらず、また確認もされていなかった。

#### 発明の概要

本発明は2つの別々だが、関連した概念、すな

イン回収工程に送ることができ、アクロレインスクラッパ<sub>系</sub>からの非凝縮性塔頂ガスのいくらかあるいはすべてを希釈剤としてプロピレン-アクリル酸工程の第1段階および/または第2段階へ再循環することができる。

#### 発明の説明

本発明により、無水希釈剤ガスを使用してプロピレン酸化反応における水蒸気を減少させるかあるいは完全に水蒸気の代わりをし、それによりアクロレインおよびアクリル酸を効率よく製造することができるということが発見された。(本発明のためには、希釈剤は反応段階でこれに存在しても反応しない任意のガスである)。さらに、水蒸気希釈剤に代わって無水希釈剤を使用すると、2種の主な副生物、すなわち、アセトアルデヒドおよび酢酸は著しく減少する。副生物のこれらの減少は特に重要である。というのは、アセトアルデヒドは回収操作においてアクロレインから分離し難く、従って生成物を販売用に精製する際に経済上の不都合を引き起すからである。同様に、酢酸

およびアクリル酸は互いに分離し難い。販売可能な品質のアクリル酸を製造するためには、酢酸をより完全に除去するのにかなりのエネルギーを必要とする。更に、酢酸分離工程はアクリル酸の回収損失を引き起し、酢酸を処理するための廃棄物処分コストが高い。本発明はアクロレイン回収およびアクリル酸回収の両方について酢酸処理コストを低減して分離コストを減小させるための手段を提供し、既存の設備により良好な分離を行い、もってアクリル酸の回収損失を防ぎかつ品質のより高い精製製品の可能性をもたらすことができる。

本発明の他の解決策の発見は、反応物ガス混合物の熱容量の流動を高めることにより、有用生成物の収率を著しく高めることができるという点である。熱容量は、比較的高い複合熱容量（ここに明示するような）を有し、比較的高いモル熱容量の1種以上のガスよりなる無水希釈剤を導入することによって高められる。流動熱容量は無水希釈剤の複合熱容量プラス反応物の熱容量、すなわ

流があるためである）ことによって触媒の寿命を長くするはずである。

本発明は希釈剤ガスおよび未反応プロピレンを再循環して反応器に戻すのに有利である。生じた低い流れを含有する生成物流は豊富な非凝縮性希釈剤源をなすので、有用な生成物の分離は簡単になる。これはアクロレイン回収には特に有利である。というのは、水より揮発性であるアクロレインを希釈剤の損失なしに反応で生成した水から効率的に分離することができるからである。アクロレインと比較して揮発性のより高い無水希釈剤を使用することによって、本発明は、反応器に戻す希釈剤、未反応プロピレンおよび未回収アクロレインの再循環を伴うアクロレイン回収系の操作を行ってなお一層の効率の利得およびコストの低下を可能にする。水蒸気希釈剤を使用するこのような系は従来技術のアクロレイン回収設備および手法を採用するときには可能ではない。また、酢酸およびアクリル酸などの成分および他の少量の重質副生物を再循環流から追い出す再循環方法を実

施する。全ガス流の複合熱容量である。しかしながら、この流動熱容量は反応の結果、あまり変化しない。というのは、種々の反応生成物は反応物の熱容量より高い熱容量を有しており、或る生成物はより低い熱容量を有している。一般に、流動熱容量は、反応の結果、約1より多い熱容量単位だけ変化することが期待されない。かくして、希釈剤の複合熱容量は工程制御のための主要数である。

反応原料ガス混合物の熱容量が増大すると、アクロレインへの収率およびアクロレイン+アクリル酸が増大し、かつ引火性ガスの範囲が狭くなって生産性のより高い操作を可能にする。同時に、発熱反応熱による触媒床のピーク温度は低くなり、放出される反応熱は大部分のガス流により効率的に吸収される。これにより、触媒ベレット構造体内の熱応力を低下させて触媒の孔内の可能な炭素堆積を減小させることによって、および圧力降下を低下させる（何故なら、所定の生産レベルを満たすのに必要な反応ガス原料のより低い容積

施することができる。これは、酸および重質副生物が触媒の寿命に悪影響すると思われるので重要であり、さらに再循環の取扱い上の問題、例えば、コンプレッサの腐食を最小にするのを助ける。

この方法の原料の組成は引火性ガス混合物を形成しないように構成されなければならない。本発明によれば、出発反応物ガス混合物は代表的には第1段階の触媒1リットルあたり約16gモルまで、好ましくは約10gモルまでのプロピレン、プロピレン1モルあたり約1.1～約2.1モルの分子状酸素、および原料流約40～約94容量%を含有してなる不活性希釈剤ガスを含有する。複合希釈剤対プロピレンのモル比は約2～約32の範囲にあるのが望ましい。希釈剤ガスは代表的には窒素、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパンおよび水蒸気の混合物よりなるが、任意の他の不活性ガスを含むこともできる。いくつかの他有用な不活性ガスを挙げると、ヘリウム、アルゴン、水素、飽和炭化水素ガス、 $N_2O$  および一酸化炭素が

ある。本発明において、水蒸気を使用する場合、水蒸気の量はプロピレン1モルあたり約0.4モル、好ましくは0～約0.3モル程度であるべきである。不活性希釈剤はプロピレンおよび分子状酸素と組合せた場合、引火性混合物を回避するのに十分な量であるべきである。分子状酸素源として、空気または酸素を使用することができる。もちろん、空気を使用すれば、含有酸素は補足希釈剤として働く。

各希釈剤ガス混合物ごとに、実験で定めることができ、かつ酸素、プロピレンおよび引火性混合物が存在する希釈剤よりなる制限組成を示す関係が存在する。ほとんどの商業用途は「燃料に富む」態様で実施され、それにより酸素含有量は引火性の観点から制限因子である。プロピレンの濃度は触媒の性能によりおよび商業上のコスト有効性の因子により定められる。

複合熱容量の高い希釈剤ガス混合物は引火性ガス範囲の収縮により操作範囲を広くする傾向があるので、高いプロピレン濃度が可能であるという

ス、鉄をベースとする混合金属酸化物触媒をアクロレインへのプロピレン酸化反応器に使用することができる。アクリル酸へのプロピレン酸化（すなわち、アクリル酸反応へのアクロレイン酸化）の第2段階には、米国特許第3,775,474号；第3,954,855号；第3,893,951号および第4,339,355号に記載のようなMo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をベースとする混合金属酸化物触媒を効果的に使用することができる。

一般反応条件は狭くは限定されず、当業界で公知な条件である。第1段階反応は250℃～約450℃の温度で起こるが、約300℃～約400℃の温度が好ましい。第2段階反応は約200℃～約450℃の温度を必要とするが、好ましい範囲は約250℃～約375℃である。

約1～約4気圧の操作<sup>圧力</sup>が代表的であるが、大気圧以下、大気圧または大気圧以上であろうと、あらゆる操作圧力の場合にこの方法の改良が適用される。好ましい商業操作態様は圧力を最小にするが、圧力は代表的には系圧降下の制限により2～3 atm の範囲に保たれる。

のが本発明の独特の利点である。本発明の方法を使用して約30モル%ほどの高い第1段階プロピレン原料の濃度を達成できるということが理論化される。

原料組成の近似範囲は上述の一般化操作制限に基づいて定められる。下記範囲の第1段階原料が特に有用である：

プロピレン：第1段階触媒1リットルあたり0～16gモル、好ましくは0～10gモル；

酸素：O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>比が1.1：2.1であり、従って、第1段階触媒1リットルあたり0～33.6gモル、好ましくは0～21gモル；

希釈剤：希釈剤/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>比が2.0～3.2、好ましくは3.5～12である。

本発明の方法は、従来技術の多くがそうであるようにいずれか特定の触媒によるものではなく、えり抜きの任意の触媒の場合に利点をもたらすという点で特に有利である。米国特許第3,825,600号；第3,649,930号および第4,339,355号に開示されているものなどの任意のモリブデン、ビスマ

流量は約0.5～約15秒の接触時間の範囲で変化することができるが、代表的な商業流量は約1.5～約4.0秒の接触時間をもたらす。約1.7～約3.0の接触時間が好ましい。

以上に指摘したように、無水希釈剤ガスの適切な熱容量の選択は、本発明の適切な性能にとって制限される。希釈剤ガス流は数種の個々のガスの混合物よりなるので、全流れについての複合熱容量によるのが有利である。語「複合熱容量」とは、ここで使用する場合、希釈剤ガス混合物中の各ガスの容積率とその熱容量との積の合計を意味する。（熱容量とは、ここで言う場合、複合熱容量の定義のために330℃で測定される理想のガス熱容量である。）第1段階反応器へ流れる希釈剤ガスについての複合熱容量は少なくとも約8.5カロリー/gモル（℃）である。この値より低いと、本発明の生成物の選択性の利点が最小となる。複合熱容量についての上限で公知なものはないが、約40の値より高い場合、処理流への反応熱の吸収により回収できない熱損失があることが



あり、経済上不利であるということが理論化される。また、第1段階反応器の出口における後燃焼が増すという問題がある。複合熱容量を約8～20、最も好ましくは約10～17の範囲に保つのが好ましい。

第2段階反応器の原料ガスの流動熱容量は主として第1段階反応器へ供給される無水希釈剤ガスの選択により定められる。第1段階生成物混合物は第2段階原料の流動熱容量にほんの少し影響するだけである。というのは、生成物は全流れの容積のほんの約10%～20%を占るだけであるからである。例えば、プロピレン7%および酸素13%での代表的な操作では、水に加えて、アクロレイン、アクリル酸、アセトアルデヒド、酢酸および酸化炭素を生じる。原料プロピレン/酸素の平均熱容量は生じる生成物の平均熱容量とほとんど同じである(生成物対反応物については、ほぼ0.65 cal/gモル(0℃)以上である)。

本発明の無水希釈剤ガスは、或る規準が認められれば、単一のガスまたは多成分ガス混合物であ

とができ、あるいはなくすことさえできる。当業者の間で、水蒸気の正確な機能、例えば、水蒸気がほんとうに不活性な希釈剤であるかどうか、あるいは水蒸気がプロピレン及びアクロレインの酸化にどういうわけに関与するかどうかについて論議がなされているが、第1段階および第2段階の反応を首尾よく行うために可成りの濃度の水蒸気を必要とすることが当業界における受入れられた慣例である。当業界のこの固守に反して、発明者の恐るべき発見としては、水蒸気を望ましくは最小にするが、全くなくすこともできる。これは、水蒸気を本発明の所定の複合熱容量の不活性ガス希釈剤に替えることによって達成される。従って、原料ガスの水蒸気含有量を本質的にゼロにすることができるといことがわかった。好ましいわけではないが、原料ガスの水蒸気含有量は原料ガスの約3容量%位に及ぶことができる。原料流の水蒸気含有量を約2容量%未満、より好ましくは約1容量%未満に保つのが好ましい。

本発明の絶対必要条件ではないが、使用する不

ることができる。各ガスはこの方法の酸化反応に対して不活性でなければならず、そして非凝縮であって、反応生成物から容易に分離可能でなければならない。

各プラントの据付けには、プラント全体についてのエネルギー使用量に影響する特定の制限があるので、現在の熱回収法を変える特定の希釈剤を使用する場合、プラントのエネルギーバランスに及ぼす衝撃に注意しなければならない。例えば、熱容量の高い希釈剤は反応により発生する熱の多くを保有するのに対して、反応熱を除去したり回収したりするのにそのときの<sup>塔</sup>の温度に多く依存している。更に、排ガスを燃焼により処分する場合、熱の回収は希釈剤の主変化により影響される。

また、触媒毒、例えば、二酸化イオウや、反応して望ましくない副生物となるガス、例えば、C、不飽和化合物またはアクリロニトリルを生じるNH<sub>3</sub>を避けるべきである。

本発明の他の利点として、第1段階への原料中に代表的に含有される水蒸気成分を最小にするこ

活性希釈剤ガスは、少なくとも一部が工程内から本質的に無水の再循環流であることが非常に好ましい。好ましくは、この再循環流は水およびアクリル酸を生成物混合物から取り除くアクロレインまたはアクリル酸回収クラッパ一列からの非凝縮性の塔頂ガス混合物の一部よりなる。詳細には、軽沸点の無水希釈剤を使用することによりアクロレイン回収工程からの再循環を可能にする。現在のアクロレイン分離効率の損失を回収したり、未転化プロピレンを再び使用したりし得る有利な系を与えることに加えて、アクロレイン回収工程からの工程ガスを再循環することが従来技術で述べられているようなアクリル酸回収工程から工程ガスを再循環することによって望ましくかつ有利である。

これらのスクラッパ一からの水蒸気保有塔頂留出物を最小にするためには、これらのスクラッパ一を表1に示す条件の範囲内で運転するべきである。

表 1

	アクリル酸スクラッパー (アクロレイン回収系又は アクリル酸回収系)	アクロレインスクラッパー (アクロレイン回収系)
塔底温度(℃)	<95、好ましくは、<80	<45、好ましくは15~35
塔頂温度(℃)	<80、好ましくは<70 最も好ましくは<60	<40、好ましくは10~30
圧力(ATM)	<3、好ましくは1~2	<3、好ましくは1~2
洗浄媒体の流量 (容量)/塔底 生成物流の流量 (容量)	<1/1、好ましくは <1/2	
洗浄媒体の流量 (重量)/アクリル 塔底流出部の流量 (重量)		<80/1 好ましくは <30/1

属よりなる市販触媒を収容していた。第2反応器管は、上記のものに類似した市販の第2段階触媒が充填されかつ第1反応器管と直列に連結されていた。ガス状の反応生成物をサンプリングし、そして凝縮性部<sup>1)</sup>と非凝縮性部分とに分離した。各相のサンプルをガスクロマトグラフにより測定して分析した。その結果得た測定値を使用して反応収率およびプロピレン転化率を算出した。これらのサンプリング手順は第1段階生成物および第2段階生成物ごとに行ったので、アクロレイン生成についての工程性能およびアクリル酸生成についての工程性能<sup>2)</sup>両方とも測定した。

実験を統計的企画で設定し、同統計的企画を数種の希釈剤について使用した。これらの希釈剤としては、窒素、二酸化炭素、メタン、プロパンおよび水蒸気であった。

追加の調査としては、非凝縮性生成物流の一部を第2段階反応器から再循環することによって得られる希釈剤ガス流とともに新鮮な空気およびプロピレンを反応器に供給する一連の再循環運転で

ほとんどの操作条件下で、バージ流を取り除くことが必要であり、このバージ流の大きさおよび位置は使用する特定の方法により定められる。純酸素を酸素源として使用すれば、バージは比較的少ない。空気を酸素源として使用すれば、不活性物質、例えば窒素の堆積があるので、可成りのバージを必要とし、所望の複合熱容量を維持するように制御する。純酸素(すなわち、不活性ガスの実質濃度を負わされない酸素)を使用することにより、窒素の熱容量より高い熱容量を有する希釈剤を最大にし得る。これにより、バージを最小し、もってバージにより可成り損失する場合には希釈剤として使用するには高価すぎるかも知れないプロパンのような熱容量の高いガスを使用することができる。

下記の実施例では、代表的な市販反応器管寸法の単一の管状反応容器2ヶよりなるパイロット規模の反応器系統で種々の希釈剤を試験した。第1反応器管は上記のように第1段階触媒の代表的なモリブデン、ビスマス、鉄および数種の助触媒金

希釈剤ガスの複合熱容量を系統的に変えた一組の統計的企画の実験を含んでいた。

企画した実験の組すべてにおいて、プロピレン7.0モル%、空気60.2モル%および希釈剤32.6モル%の模範の反応原料濃度を使用した。希釈剤は水蒸気プラス無水希釈剤添加物よりなるものであった。水蒸気対無水希釈剤添加物の比を下記の企画で述べるように変化させた。

実験は4つの中心点のある2<sup>3</sup>階乗企画で行った。独立の変数は第1段階の温度、空間速度および原料の水蒸気濃度であった。原料のプロピレン濃度(7モル%)および原料の空気対プロピレン濃度比(8.6)を系圧および第2段階操作条件と同様に固定した。実験装置の主目的は無水希釈剤および水蒸気の種々の濃度についての第1段階(アクロレイン)触媒の性能を示すことである。企画組の実験を下記に略述する。

	+	中心点	-
空間速度 (hr <sup>-1</sup> )	2000	1600	1200
温度 (℃)	340	330	320
水蒸気濃度 (モル%)	30	20	10
(推定無水希釈剤の濃度 (モル%))	2.6	12.6	22.6

語「推定」とは、空気、プロピレンおよび水蒸気の混合物に添加された希釈剤ガスを意味している。この数字は空気原料中に存在する窒素希釈剤を考慮してのものではない。

基本的企画組の実験に加えて、水蒸気0%の2つの実験を実験空間の範囲外の箇所で行った。組成曲線実験を水蒸気0%および空間速度1600hr<sup>-1</sup>で行った。いくつかの追加試験を行って熱点温度の観察を実証した。残留分散の最小のベスト・ライン・フィットを示す線状回帰模範例が形成された。各々の基因する独立変数についての比は、その重みについて、標準統計的計算に基づいて少なくとも95%の信頼限界がある。ほとんどの変数は、模範等式に含まれる場合、99%の信頼限

### 実施例

下記の実施例は本発明を例示するものであって、本発明を何ら限定しようとするものではない。これらの実施例において、すべての濃度はモル%である。

#### 実施例 1

パイロットプラントの反応器管のための実験装置は上記の如くであった。この実験装置は、各々が上記のように適切な触媒を充填した1つの管よりなる2つの同じ管状反応器よりなるものであった。各管を取囲んでいるジャケットには、循環して反応熱を除去する伝熱流体が充填されていた。熱電対および試料用ジャ口を各反応器の長さに沿って各反応器の底部に設けておいた。質量流量計を使用してガス原料を計量して第1反応器に供給した。次いで、第1段階流出物を直接第2段階反応器の中へ導いた。第2段階流出物の凝縮性部分を水系スクラッパーから液状排出流として回収した。非凝縮性ガスをスクラッパーの頂部から導出し、所望なら、反応器に戻して追加の希釈剤ガ

スを有していた。一般に、等式はデータに非常によく適合していた。

語「転化率」、「収率」、「選択性」、「空間速度」および「接触時間」は次の如く定義される。

$$\text{転化率} \% = \frac{\text{プロピレンの転化モル数}}{\text{プロピレンの供給モル数}} \times 100$$

$$\text{収率 (モル\%)} = \frac{\text{生成物の生成モル数}}{\text{プロピレンの供給モル数}} \times$$

$$\frac{\text{生成物中の炭素原子数}}{3} \times 100$$

$$\text{選択性 (モル\%)} = \frac{\text{生成物の生成モル数}}{\text{プロピレンの転化モル数}} \times$$

$$\frac{\text{生成物中の炭素原子数}}{3} \times 100$$

$$\text{空間速度 (hr}^{-1}\text{)} = \frac{\text{ガスの容量流量 (ℓ/hr)}}{\text{反応器の触媒床の容積 (ℓ)}}$$

$$\text{接触時間 (秒)} = \frac{3}{\text{空間速度}}$$

・標準温度および圧力(すなわち、0℃および1 atm)に調節された流量。

スを供給する。系の反応器原料圧力を制御するために系の出口圧力を7 psigに制御した。プロピレン原料濃度を7.0%に設定し、空気の原料濃度を60.2%に設定した。追加の(空気原料中の窒素に対する)原料ガス希釈剤は窒素2.6%および水蒸気30%を含有していた。(また、プロピレン中には不活性不純物約0.2%が存在していた。)系の出口圧力を7 psigに設定し、反応器の温度を320℃に調節した。結果を表1に示す。

#### 実施例 2

追加の希釈剤原料が窒素12.6%および水蒸気20%を含有していた以外は、実施例1をくり返した。結果を表1に示す。

#### 実施例 3

希釈剤原料は窒素を22.6%および水蒸気を10%とした以外は、実施例1をくり返した。

#### 実施例 4

希釈剤ガスとして窒素を32.6%および水蒸気を0%とした以外は、実施例1をくり返した。温度を調節して94.5%の第1段階のプロピレン転化率

を得た。

#### 実施例 5 ～ 8

希釈剤ガス中の窒素の代わりにメタンを用い、残部を水蒸気として、実施例 1 ～ 4 の条件をくり返した。

第 1 段階触媒の性能の上記初めの 8 つの実施例は、水蒸気の原料濃度が低下すると（実施例 1 ないし 4 および 5 の順に低下）、アセトアルデヒド + 酢酸の全体収率も低下することを実証している。この低下は次いで酢酸収率の全体測定における第 2 段階反応に直接置き換えられる。さらに、実施例 1 ～ 4 を実施例 5 ～ 8 と直接比較すると、窒素希釈剤と比較してメタン希釈剤（熱容量がより高い）の場合、アクロレイン + アクリル酸の収率が著しく高いことが明らかである。また、これらの収率は 2 段階のアクリル酸の全体収率に直接置き換わる。

これらの実験の範囲にわたって、第 1 段階への原料中の水蒸気の各パーセントポイントは、0 % の水蒸気濃度より高い場合、アセトアルデヒド +

アセトアルデヒド + 酢酸の収率の増大をもたらす。これを下記の関係式に示す。

$$\begin{aligned} \text{アセトアルデヒド + 酢酸の収率} = \\ 1.7535 + 0.0304 (\text{モル\% 水蒸気} - 20) \end{aligned}$$

表 I  
第 1 段階性能

	モル% CH <sub>4</sub>	モル% N <sub>2</sub>	モル% H <sub>2</sub> O	(f)	SV <sup>(a)</sup> (hr <sup>-1</sup> )	(℃) (b)	(℃) (c)	% C <sub>3</sub> (d)	モル%収率		
									アクロ レイン	アクリ ル酸	HAc + (e) HOAc
実施例 1	—	2.6	29.5	7.9	1985.2	320.1	388.9	93.3	77.1	10.4	1.95
実施例 2	—	12.6	19.92	7.73	1689.6	329.2	393.4	96.99	77.97	13.35	1.84
実施例 3	—	22.6	10.16	7.55	1994.2	320.4	398.3	94.85	76.9	11.9	1.57
実施例 4	—	32.6	0	7.37	1585.1	314.5	397.3	94.48	81.97	6.97	1.01
実施例 5	2.6	—	29.51	8.07	1931.4	320.8	389.0	95.06	80.17	9.67	1.85
実施例 6	12.6	—	20.55	8.56	1611.8	330.3	394.2	97.32	79.5	12.3	1.66
実施例 7	22.6	—	10.74	9.05	1989.3	319.9	400.1	95.92	79.32	10.98	1.47
実施例 8	32.6	—	0	9.54	1562.2	324.4	387.8	95.7	80.4	10.8	0.68

(a) 空間速度

(b) 第 1 段階反応器の浴温度

(c) 第 1 段階反応器のピーク触媒温度

(d) プロピレンの転化率

(e) 酢酸 + アセトアルデヒド

(f) 330℃における理想ガス熱容量に基づく複合熱容量、cal/gモル・℃

実施例 9

実施例 1 ないし 8 についての実験装置をくり返したが、追加の無水希釈剤を使用しなかった。すなわち、原料は空気 60.2%、プロピレン 7.0% 及び水蒸気 32.6% よりなるものであった。これは、実施例 10 ないし 14 における比較例として使用する従来組成物であるとする。実施例 9 ないし 14 の結果を表 II に示す。

実施例 10

実施例 1 ないし 9 で使用した実験装置をくり返した。プロピレンの供給濃度を 7.0% に設定し、分子状酸素含有ガスとしての酸素を反応器原料流の 60.2% の量とした。残りの原料はプロパンおよび窒素で構成される希釈剤よりなるものであった。窒素およびプロパンの量を、組合せガス混合物がメタン単独の場合と同じモル熱容量を有するように調節した。これは反応器原料ガス流中のプロパン 6.4 % および窒素 26.2% に相当する。系の出口圧力を 7 psig に制御し、反応器の温度を 330℃ に保った。

1380 hr<sup>-1</sup>、プロピレン 8.33%、空気 69.8%、窒素 14.6% およびプロパン 7.26% で実施することによって達成した結果を表 II に示す。

実施例 9 ないし 13 におけるアクロレイン + アクリル酸の収率を比較することにより、熱容量が高いと、有用な生成物への効率が高くなるということが明らかである。さらに、実施例 10 ないし 13 を実施例 9 と比較すると、水蒸気希釈剤が存在しないと、アセトアルデヒド + 酢酸の収率が劇的に低下することがわかる。実施例 14 は、複合熱容量の高い希釈剤を使用することにより、希釈剤のより低い容量流量を使用して方法を実施し、有用な生成物の高収率を維持することができる。

これらの実験の範囲にわたって、複合熱容量が 7 ~ 14.1 の範囲にあ場合、下記の関係式は有用な生成物の収率における予期傾向を表わしている。

$$\begin{aligned} \text{アクロレイン収率} &= 1.224(\text{ccp}) + 69.3084 \\ \text{アクロレイン + アクリル酸収率} &= 0.756(\text{ccp}) \\ &\quad + 83.7744 \end{aligned}$$

上記等式中、ccp は上記のように希釈剤の複合熱容量である。

実施例 11

希釈剤が水蒸気と同じ平均モル熱容量を有するように構成された以外は、実施例 10 の条件をくり返した。プロパン希釈剤濃度は 2.0 % であり、窒素希釈剤濃度は反応物原料混合物の 30.6% であった。実施例 10 および 11 の結果を表 II に要約する。

実施例 12

10.8% のプロパン濃度および 21.8% の窒素濃度で実施例 11 の条件をくり返した。

実施例 13

23.0% のプロパン濃度および 9.6% の窒素濃度で実施例 11 の条件をくり返した。

実施例 14

この実施例では、プロパン原料および空気原料の流量を実施例 10 ないし 13 で使用した条件と同じに設定した。この場合、希釈剤の容量流量を低下させたが、この希釈剤の複合熱容量は実施例 12 で使用した希釈剤の複合熱容量と同じであった。これは下記の原料条件、すなわち、空間速度

表 II  
第1段階の性能

希釈剤	複合熱容量 (cal/gモル℃)	収率%									
		S V	I <sub>1</sub>	C <sub>3</sub> 転化率(%)	CO <sub>2</sub>	CO	HAc	ACR	HOAc	AA	AA+ ACR
水蒸気 (実施例9)	7.95	1600	325	95.6	2.3	1.5	1.20	77.9	0.6	11.5	89.4
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /N <sub>2</sub> (実施例11)	7.95	1600	320	95.02	2.89	1.61	.63	79.57	.31	9.75	89.31
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /N <sub>2</sub> (実施例10)	9.25	1600	330	96.61	3.39	2.06	.63	76.3	.43	13.6	89.9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /N <sub>2</sub> (実施例12)	10.55	1600	320	96.65	1.84	1.25	0.71	82.91	.29	10.4	93.29
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /N <sub>2</sub> (実施例13)	14.13	1600	320	98.31	1.85	.967	0.72	86.65	.32	7.31	93.96
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /N <sub>2</sub> (実施例14)	9.59	1380	320	96.66	3.15	1.72	0.73	79.8	.36	10.7	90.5

#### 再循環の適用

工程水蒸気を再循環することは化学処理業界で周知であって、通常、効率および工程の経済性を向上させるために実施される。より詳細には、生成物または生成物流の一部を再循環することにより、一回で反応しない原料物質を効率的に使用したり、反応器の原料流中に補充するのにコスト高になる原料物質を再び使用したりすることができる。無水希釈剤を使用すると、再循環の操作性に特に有利な効果を及ぼす。これにより、酸をわずかしき含有していない再循環流を使用することができ、もってコンプレッサの操作性を向上させることができる。さらに、従来技術の再循環方法は再循環酸素の濃度を確実に測定するために、より精巧なサンプリング機構を必要とする。引火性ガス混合物を心配するため、これらの再循環方法の安全な操作には酸素の制御が欠かせない。ところが、本発明の無水流を使用すると、酸素を確実にかつ正確に監視することができ、それにより再循環方法の信頼性および操作性ならびに安全性を向上

させることができる。

そのうえ、無水希釈剤方法によれば、アクロレイン製造装置におけるアクロレインの回収および再循環が簡単で効率的である。第1図はアクロレインおよびアクリル酸方法への再循環の適用を示している。

#### 実施例15 (再循環)

第2段階反応器からの生成物ガスを凝縮させてすべての凝縮性成分を取り除いた。窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、酸素およびプロピレンを含有するこの生成物流の未凝縮成分の一部をコンプレッサに差し向け、ほぼ30psigまで圧縮して反応器に供給した。この再循環流中の酸素およびプロピレンの含有量を算出し、補充プロピレンおよび空気を添加して反応器の原料流がプロピレン7.0%および酸素12.6%を含有するようにした。プロピレンの転化率が95%になるように第1段階反応器の温度を制御した。同様に、アクロレインの転化率が99%を超えるように第2段階の温度を制御した。第1段階のアクロレインの収率を

測定すると、78%であり、第2段階のアクリル酸を測定すると、12.2%であった。アクリル酸への全(両段階)収率は平均して85%であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はアクロレイン工程およびアクリル酸工程への再循環流れの適用を示すフローシートである。

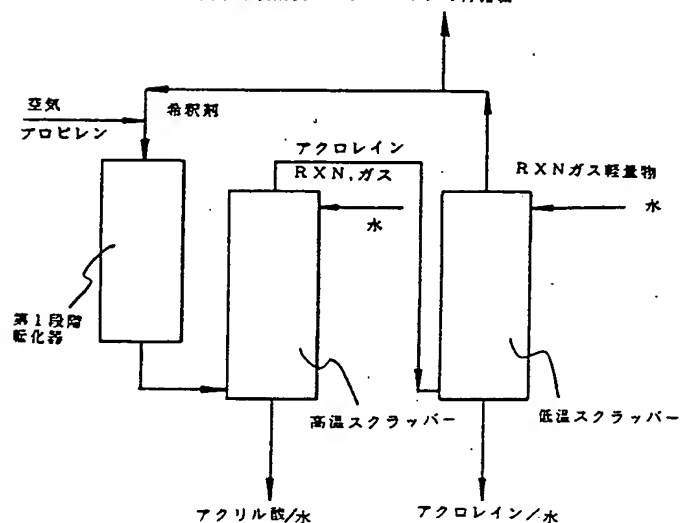
特許出願人 ニエオン、カーバイド、コーポレーション

代理人 高木 六郎

代理人 高木 文生

FIG. 2

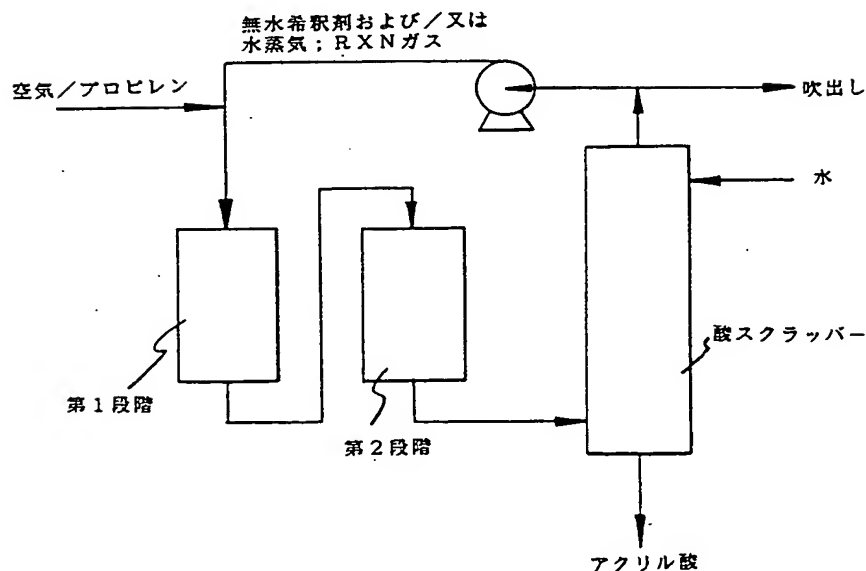
無水希釈剤及びアクロレインの再循環



図面の浄書(内容に変更なし)

FIG. 1

無水希釈剤およびアクリル酸の再循環



手 腕 補 正 帶 (方式)

昭和 62 年 10 月 19 日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

事件の表示 昭和62年 特許 願第1773,71号

発明の名称      アクロレインのラプロビレン酸化反応および  
                         アクリル酸のアクロレイン酸化反応用の  
                         無水希釈剤

補正をする者	事件との関係	持株 出願人
名 持	ユニオン、カーバイド、コーポレーション	

代 理 人

住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号 鷹宝ビル

氏 名 井理士 (6228) 高 木 六

住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号 童宝ビル

氏 名 井理士 (6 3 6 3) 高 木 文

補正命令の日付 昭和 62 年 9 月 2 日

(発送日 昭和 62 年 9 月 22 日)

補正の対象 図面

補正の内容

1. 添付のとおり、適正な図面を提出します。

